

Die Moleculargrösse der Aldole

(I. Mittheilung)

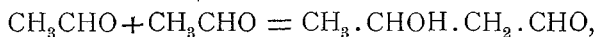
von

Dr. **Leopold Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1899.)

Im Jahre 1872 lehrte Wurtz einen der einfachsten Condensationsprocesse kennen, indem er zwei Moleküle Acetaldehyd zu dem Aldehyd der β -Oxybuttersäure verkettete:



einen Körper, den er »Aldol« nannte.

Der so erhaltene Körper blieb jahrzehntlang der einzige Repräsentant einer hochinteressanten Körperklasse.

Erst in den letzten Jahren wurden im hiesigen Laboratorium Homologe des Aldols, darunter auch solche, die aus zwei verschiedenen Aldehyden hervorgehen und die man Mischaldole nennen könnte, dargestellt.

Durch die Auffindung dieser höheren Glieder war die Möglichkeit geboten, die neuausgebaute Körperklasse systematisch zu studiren. Dieses Studium erweckte nicht nur nach der reactiven Seite Interesse; auch sonst zeigen diese Körper ein zu näherer Untersuchung einladendes Verhalten.

So berichtet Wurtz, dass das frisch dargestellte, destillirte Aldol, eine nicht eben leicht bewegliche Flüssigkeit, manchmal sofort, manchmal erst nach einiger Zeit unter mehr oder minder lebhafter Erwärmung in ein ungemein zähes Öl übergehe. Manchmal wieder erstarrt das Acetaldol zu schönen Krystallen

eines festen weissen Körpers, der gänzlich vom Aldol verschieden zu sein scheint und den Wurtz — wahrscheinlich um eine vermuthete Analogie mit dem Paraldehyd zu betonen — »Paraldol« nannte. Beim Destilliren im Vacuum gehen beide Körper, das zähe Aldol, wie das krystallisirte Paraldehyd, wieder in gewöhnliches Aldol über, von gleichen Eigenschaften wie das frisch aus Aldehyd erhaltene und von gleicher Selbstveränderlichkeit.

Ganz analoge Beobachtungen konnten auch bei den neu dargestellten höheren Homologen des Wurtz'schen Aldols gemacht und constatirt werden, dass dieser Übergang der Aldole von einer leichter beweglichen in eine zähe, unbewegliche Form als ganz allgemeine Eigenschaft anzuerkennen sei. In einigen Fällen (Isobutyraldol von Brauchbar, Aldol aus Form- und Isobutyraldehyd von Wessely, Aldol aus Glyoxal und Isobutyraldehyd von Siebner-Hornbostel) konnten krystallisirte Modificationen erhalten werden.

Die näheren Angaben über diese Aldole sind in den von den Autoren in diesen Heften veröffentlichten Mittheilungen zu finden. Nur soviel möge als allen diesen Körpern gemeinsam und für das Folgende von Wichtigkeit hervorgehoben werden:

Die durch Vacuumdestillation erhaltenen, verhältnissmässig leicht beweglichen Aldole gehen durch Stehen in längerer oder kürzerer Zeit in zähe, fast unbewegliche Körper über. Chemisch sind die zähen Formen identisch mit den dünnflüssigen. Sie zeigen das gleiche Verhalten gegenüber Reagentien und geben die gleichen Derivate. Durch Destillation im Vacuum gehen die dicken Modificationen wieder in die beweglichen über, die sich dann wieder verdicken. Überhaupt zeigen die dünnen und zähen Formen das gleiche Verhalten beim Erhitzen: alle Aldole sind gegen Temperaturerhöhung höchst empfindlich. Unter gewöhnlichem Druck erhitzt, erleiden alle schon gegen 100° totale Zersetzung, und zwar entweder unter Spaltung der Kohlenstoffkette in die componirenden Aldehyde oder unter Wasseraustritt in die Homologen des Akroleins. Die gleiche Zersetzung erleiden sie auch — wenigstens grossentheils — bei der Destillation im Vacuum, sofern dieselbe nicht mit einem sehr reinen Producte und mit grosser Sorgfalt bei möglichst

stark vermindertem Druck ausgeführt wird. Werden alle Vorsichtsmassregeln getroffen, so gelingt es, die Aldole unzersetzt zu destilliren, wobei, wie erwähnt, zähe und bewegliche Modificationen den gleichen Siedepunkt zeigen und stets die dünnflüssige Form resultirt.

Es liegt nahe, den Übergang der Aldole von der leichter beweglichen in die zähe Form als eine »Polymerisation« zu erklären, und es mag wohl schon gelegentlich die Ansicht geäussert worden sein, dass das zähe Acetaldol ein »polymeres Aldol« vorstelle. Doch ist meines Wissens ein exacter Beweis hiefür nicht erbracht worden. Nur von dem Paral dol hat Magnanini¹ eine Molekelgewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode ausgeführt und in Eisessig als Lösungsmittel in drei Versuchen die Zahlen 171, 174, 176 erhalten, die dem verdoppelten Aldolmolekül entsprechen.

Durch die Darstellung der höheren Aldolhomologen und die Beobachtung ihrer interessanten Zustandsänderungen ist die Frage nach der Natur dieser auffälligen Erscheinungen wieder von grösserem Interesse geworden und regte zu genaueren Untersuchungen an. Diese scheinen aber, wenigstens soweit sie mittelst Molekelgewichtsbestimmungen durch Ermittlung der Dampfdichte geführt werden sollten, wegen der grossen Empfindlichkeit der Aldole gegen Temperaturerhöhung wenig aussichtsreich.

Nun habe ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Bleier eine Methode gefunden, die gestattet, die Dampfdichte auch nur unter starker Luftverdünnung unzersetzt vergasbarer Körper mit Leichtigkeit genau zu bestimmen, und es bestand die Möglichkeit, dass auch die so sehr labilen Aldole sich der Untersuchung nach diesem Verfahren nicht entziehen würden.

Da mir endlich die im Lieben'schen Laboratorium dargestellten Aldole — zum Theile wenigstens — zur Verfügung standen, habe ich geglaubt, die Frage nach der Molekelgrösse der Aldole zum Gegenstand einer exacten Prüfung machen zu sollen.

¹ Rendiconti d. r. Ac. d. Lincei, Mai 1889.

Der eingeschlagene Weg war der folgende:

Die Aldole — und zwar soweit dieselben getrennt fassbar waren, die bewegliche und die zähe, respective feste Form jedes einzelnen — wurden der Dampfdichtebestimmung bei zwei verschiedenen Temperaturen unterworfen; erstlich bei einer möglichst niederen, d. h. den Kochpunkt im guten Vacuum kaum übersteigenden Temperatur, dann bei einer um circa 40° höher gelegenen. Die Bestimmungen bei niederer Temperatur wurden ferner in Bezug auf die Dauer, durch die die Substanz in Dampfform gehalten wurde, variirt. So konnte der Einfluss kürzeren und längeren, niederen und höheren Erwärmens auf die in Dampf übergegangenen Aldolmodificationen erkannt werden.

Diese Versuche haben nun ergeben:

Die Aldole existiren — im Dampfzustande — in zwei Modificationen, in einer monomolecularen und in einer dimolecularen Form. Aus Doppelmolekülen besteht der Dampf der zähen — respective festen — Aldolformen bei einer dem Siedepunkte dieser Körper unter stark vermindertem Drucke naheliegenden Temperatur. Diese Doppelmolekeln sind jedoch sehr wenig stabil. Sowohl beim längeren Halten des Dampfes in der Nähe des Kochpunktes, als auch bei wenn auch mässiger Steigerung der Temperatur dissociiren die Doppelmoleküle in einfache Moleküle: der Dampf der zähen Aldole geht in den Dampf der beweglichen Formen über. Der Dampf dieser Modificationen erweist sich nämlich sowohl bei niedriger, wie höherer Temperatur und auch bei kurzem Erhitzen als monomolecular. Man kann sagen: Für jedes Aldol gibt es eine Temperatur, oberhalb der nur ein Molecularzustand in Gasform, nämlich der monomere, zu bestehen vermag. Unterhalb dieser Temperatur sind zwei verschiedene Molecularformen existenzfähig, eine dimere und eine monomere, erstere nur durch kurze Zeit. Die Temperatur, bei der die Entpolymerisirung der Doppelmolekeln statt hat, liegt nahe dem Siedepunkte des Aldols im guten Vacuum.

Soweit nun Schlüsse von dem Gaszustand auf den flüssigen, respective festen Aggregatzustand gestattet sind, folgt aus den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen für die beweglichen

und die zähen Aldolformen, dass die letzteren sicherlich Molecularaggregate der ersteren vorstellen, und dass das »Verdicken« der Anfangs beweglichen Aldole eine »Polymerisation« im wahrsten Sinne vorstelle. Damit soll nicht gesagt sein, dass die beweglichen Aldole im flüssigen Zustande

thatsächlich aus einfachen Molekeln $X.CHOH.\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{C}}-CHO$, die zähen aus den Doppelmolekeln bestehen. Möglicherweise sind die Moleküle im flüssigen Zustande noch mehr associirt und erfahren — auch die der beweglichen Formen — durch noch so vorsichtige Vergasung schon eine Lösung. Als sicher muss nur gelten, dass die Molekeln der zähen Modificationen jedenfalls Dimere der Molekeln der beweglichen Formen sind, da sich diese Aneinanderreihung sogar noch im Gaszustande nachweisen lässt.

Wir wissen bis jetzt noch recht wenig über den Molecularzustand flüssiger und fester Stoffe und pflegen — ausser wenn andere gewichtige Gründe eine gegentheilige Annahme erzwingen — die aus dem Gaszustande abgeleiteten Moleculargrößen den Körpern auch im flüssigen und festen Zustande zuzuertheilen. Selbst wenn wir diese — zumindest hypothetische — Übertragung uns auch hier gestatten, haben wir bei den Aldolen den interessanten Fall, dass uns die Moleculargröße der Körper in Gasform den sicheren Schluss auf eine durch die Aneinanderreihung der Moleküle verursachte Verschiedenheit zweier ungleichartiger, im flüssigen Zustand bestehender Modificationen desselben chemischen Individuums erlaubt.¹

¹ Man muss sich bewusst bleiben, dass die Polymerisation der Aldole eine ganz andere Erscheinung ist, als die bei den Aldehyden so vielfach bekannten »Polymerisationen«, wie die des Acetaldehydes zu Paraldehyd und Metaldehyd, oder gar die auch oft unter dem Titel »Polymerisation« eingereichten »Aldol- oder Benzoincondensationen«. In diesen Fällen entstehen durch Zusammentritt der Moleküle, sei es unter Sauerstoff-, sei es unter Kohlenstoffbindung andere chemische Individuen. In dem Falle der Aldole ist es aber eine reine physikalische Änderung, eine von keiner chemischen Veränderung begleitete directe Molekelassociation, wie wir sie etwa beim Übergang von dem gasförmigen in den flüssigen Zustand zu denken haben.

Nach den Ergebnissen der Dampfdruckbestimmungen kann man nicht nur die zwei getrennt auftretenden Modificationen der Aldole als verschieden von einander erkennen und den Beweis erbringen, dass die eine Form aus der anderen durch Aneinanderlagerung der Molekeln entsteht; man kann diesen Polymerisationsprocess auch in seinem Werdegang verfolgen und dem Fortschreiten der Association an der Hand der Dampfdruckbestimmungen nachgehen. Diese Polymerisation findet nämlich bei den verschiedenen Aldolen, ja oft auch bei demselben Aldol unter verschiedenen Bedingungen verschieden rasch statt. Während AcetaldoI oft innerhalb einiger Minuten zähe wird und schon etwa $\frac{1}{4}$ Stunde nach der Destillation Doppelmoleküle bei der Dampfdruckbestimmung erweist, geht die Polymerisation beim ValeraldoI z. B. viel langsamer vor sich und ist oft erst in Monaten vollendet. Lässt man also frisch destillirtes ValeraldoI stehen und bestimmt nach je 8 Tagen die Dampfdrucke der immer dicker werdenden Flüssigkeit, so lässt sich der Polymerisationsprocess stufenweise verfolgen. Dies gelingt bei verschiedenen Aldolen. Umgekehrt lässt sich auch die fortschreitende Dissociation der Doppelmoleküle im Gaszustande bei Temperaturerhöhung recht scharf beobachten.

Was die festen Aldolformen anlangt, so standen mir für die Untersuchung das ParaldoI, ferner das feste Aldol aus Form- und Isobutyraldehyd, endlich das aus Glyoxal und Isobutyraldehyd zu Gebote. Die feste Modification des IsobutyraldoIs, die Brauchbar¹ beschreibt, konnte ich nicht erhalten. Diese festen Aldole haben sich in nichts von den »zähen« Aldolmodificationen unterschieden.

Ihr Dampf erwies sich in der Nähe des Siedepunktes als dimoleculär und zeigte weiterhin die erwähnten Dissociationserscheinungen. Speciell konnte zwischen den getrennt voneinander bestehenden, oft aber ineinander übergehenden Formen »zähes AcetaldoI« und »ParaldoI« keinerlei Unterschied der Molekülgrösse aufgefunden werden, so dass ich der von Lieben geäusserten Ansicht beipflichten möchte, dass »zähes Aldol« und »ParaldoI« ein und denselben Körper vorstelle,

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 638.

der, als dicke Flüssigkeit, die ja so oft beobachtete Krystallisationsträgheit zeigt. Paraldol ist zur Krystallisation gelangtes zähes Aldol. Und wie es vom Grade der Reinheit des Acetaldoles abhängt, ob die Polymerisation zur zähen Form schnell oder langsam eintritt — reines Aldol verwandelt sich fast augenblicklich unter lebhafter Erwärmung in die zähe Form, unreines (Crotonaldehyd oder höhere Condensationsproducte enthaltendes) gelb gefärbtes braucht Stunden, Tage zur vollständigen Verdickung —, so hängt es gleicherweise von der Reinheit ab, ob dieses zähe Aldol überhaupt und bald zu Krystallen von sogenanntem »Paraldol« erstarrt. Man darf »Paraldol« und »Acetaldol« nicht als zwei verschiedene Körper registriren; sie stellen nur verschiedene Reinheitsstufen eines und desselben Körpers dar.

Diese über das Acetaldol geäußerte Ansicht möchte ich auf alle festen Aldole ausdehnen. Sie sind nur reinere und deshalb zur Krystallisation gelangte Formen der zähen — dimolecularen — Aldole. Diese Ansicht findet unter Anderem ihre Bestätigung darin, dass das sehr leicht rein (weil die Componenten ausnehmend rein sind und der Condensationsprocess glatt verläuft) zu erhaltende Aldol aus Form- und Isobutyraldehyd sofort fest ist¹ und gar nicht in einer zähen Form erhalten wurde, während andererseits das Valeraldol, welches wegen der Unreinheit des Valerals und wegen der kaum zu vermeidenden Verunreinigung mit dem aus ihm so leicht entstehenden ungesättigten Aldehyde nie den Anspruch auf vollkommene Reinheit stellen kann, und welches aus eben diesem Grunde den Polymerisationsprocess zur dimolecularen Modification so träge durchläuft, nie in fester Form erhalten werden konnte, so wenig wie die »gemischten Aldole«, die auch kaum in vollkommen reinem Zustande zu erhalten sind. Ich glaube also, dass von der Reinheit der Aldole einerseits die grössere oder geringere Leichtigkeit und Schnelligkeit abhängt, mit der sie unter Polymerisation in die dimolecularen, zähen

¹ Dagegen erscheint es sehr merkwürdig, dass das sicherlich auch sehr reine Isobutyraldehyd so schwer in fester Form zu erhalten ist. Ich habe, wie schon erwähnt, diese von Brauchbar beschriebene Form nicht bekommen können.

Formen übergehen, anderseits die Fähigkeit dieser Formen abhängt — ohne weitergehende Molekelassociation — im krytallisirten — »Paraldol« — Zustande aufzutreten.¹

Man pflegte früher unter der Bezeichnung »abnorme Dampfdichten« Beobachtungen zusammenzufassen, die wir heute eher als Zeichen dafür anzusehen geneigt sind, dass die Molekeln im flüssigen und gasförmigen Zustande verschieden gross sind.

Ihre Äusserung fanden diese Anzeichen darin, dass man die Dampfdichte einiger Körper — neben mehreren Elementen, z. B. die der Essig- und Ameisensäure — in der Nähe des Siedepunktes viel grösser fand als bei höherer Temperatur.

Während man früher geneigt war, diese Differenz der gefundenen gegen die theoretische — auf Grundlage der Avogadro'schen Regel und unter Annahme einfacher Molekelgrösse gerechnet — Dampfdichte durch die Unvollkommenheit des Gaszustandes der Dämpfe in der Nähe ihres Verflüssigungspunktes zu erklären, ist man jetzt zu der Ansicht gelangt, dass diese Werthe ihre Ursache darin finden, dass eben in der Nähe des Siedepunktes die Körper noch, wenigstens theilweise, in dem Molecularzustande sind, den sie in flüssiger oder fester Form besitzen. Und wie eine grosse Zahl »abnormer« — zu geringer — Dampfdichten (wie die des Salmiaks etc.) durch Dissociation sich vollkommen erklären liess, so führt man das abweichende Verhalten, das manche Dämpfe gegenüber den Forderungen der Theorie in der Nähe ihres Verflüssigungspunktes aufweisen, auf eine Association der Moleküle zu Complexen zurück. Diese besonders lebhaft von Nernst vertretene Ansicht wird sehr durch die Resultate gestützt, die die Molekelgewichtsbestimmungen der Körper im gelösten Zustande nach den osmotischen Methoden ergaben. Es zeigte sich thatsächlich, dass den Körpern, die im Dampf-

¹ Meines Erachtens hängt auch von dem Grade der Reinheit die grössere oder geringere Zersetzlichkeit bei der Vacuumdestillation ab, indem Polymerisationsvermögen und Tendenz zum Zerfall in die Componenten sich entgegenstehen.

zustande in der Nähe ihres Siedepunktes eine höhere als die theoretische Dampfdichte aufwiesen, nach den Lösungsmethoden ein Multiplum des einfachen Molekelgewichtes zukommt, dass also z. B. die Zahlen, die sich für die Dampfdichte der Essigsäure bei niederen Temperaturen ergeben, ihre Erklärung in der Existenz von Doppelmolekeln der flüssigen Essigsäure finden mussten. Neben den organischen Säuren wurde dann noch eine Reihe von Körperclassen aufgefunden, die bei den Molekelgewichtsbestimmungen nach den osmotischen Methoden Molekelassociation aufwiesen, ohne den Anzeichen dieser Complexe schon bei den Dampfdichtebestimmungen erkannt worden wären. Es wären dies die Alkohole, die Phenole, die Oxime, die Säureamide.

Diesen Molekelassociation zeigenden Körpern schliessen sich nun die Aldole an, von denen jetzt bewiesen ist, dass sie in Dampfform in der Nähe des Siedepunktes aus Doppelmolekeln bestehen.

Es ist bemerkenswerth, dass auch in den Aldolen sich die Gruppe vorfindet, die allen¹ vorgenannten Körpern eigen ist, nämlich die Hydroxylgruppe.

Frägt man sich also, worauf die Fähigkeit der Aldole, Doppelmolekeln zu bilden, beruht, so wird man diese Fähigkeit, so verlockend es auch sein mag, die Polymerisationserscheinung mit dem Aldehydcharakter in Zusammenhang zu bringen, doch auf Rechnung der Hydroxylgruppe setzen müssen.

Dann erscheint es als selbstverständlich, dass das von mir untersuchte Oxim des Aldols $C_5H_{10}O_2$ gleichfalls Molekelassociation, und zwar ziemlich beständige, aufwies.²

In einem Punkte aber unterscheiden sich die Aldole von allen anderen Körpern, die in Dampfform oder im gelösten Zustande Molekelaggregate erkennen liessen. Alle diese Körper

¹ Säureamide in der desmotropen (hydroxylhaltigen) Form.

² Es sei auch darauf hingewiesen, dass alle Aldole $R.\overset{\times}{C}HOH.\overset{\times}{C}COH$

ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Vielleicht besteht — im Hinblick auf die synthetische Darstellung — zwischen diesem Constitutionsfactum und der Dimolecularität ein Zusammenhang.

existiren als solche, d. h. im flüssigen, respective festen Zustande nur in einer einzigen Form. Durch Vergasen oder Lösen dieser Körper nur kann man nach Belieben (durch Verminderung oder Erhöhung der Temperatur des Dampfes, durch Wahl eines sogenannten »dissociirenden« oder »associirenden« Lösungsmittels) Molekelcomplexe oder Einzelmolekeln erhalten. Diese entstehen aber, wie gesagt, aus einem und demselben Körper. Die Aldole aber existiren schon als solche in zwei Modificationen, von denen nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen die eine als das Doppelmoleculare der anderen aufzufassen ist. Es sind zwei, schon im flüssigen Zustande getrennt bestehende Körper, die allerdings im Gaszustande, wie wir gesehen haben, ineinander übergehen können.

Es ist nun die Frage sehr interessant, wie sich diese beiden Formen im gelösten Zustande verhalten; welche Molekelgrösse die nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmung doppelmoleculare Form in den sogenannten »dissociirenden« Lösungsmitteln, welche Grösse andererseits die nach der Dampfdichte monomoleculare Form in den »associirenden« Lösungsmitteln zeigen wird und umgekehrt, ob es sich hier direct um associirende, respective dissociirende Kräfte des Lösungsmittels handelt, die mehr oder weniger von dem Molecularzustand des gelösten Körpers unabhängig sind, oder ob es vielmehr hauptsächlich auf den Zustand dieses Körpers ankommt und die Rolle des Lösungsmittels eine mehr nebensächliche ist.

Die Versuche, welche das experimentelle Material zur Beantwortung dieser Frage liefern sollen, beschäftigen mich augenblicklich und sollen in einer nächsten Mittheilung angeführt werden.

Ich lasse nun die experimentellen Daten folgen, die ich bei den Dampfdichtebestimmungen der Aldole erhalten habe und aus denen die in den vorhergehenden Blättern niedergelegten Betrachtungen abgeleitet sind:

Die Bestimmungen wurden, wie erwähnt, nach dem von O. Bleier und mir ausgearbeiteten Verfahren der Dampfdichtebestimmung ausgeführt, und zwar die meisten in dem ersten von uns (diese Monatshefte, B. XX, S. 505 u. ff.) beschriebenen

Apparate; diejenigen, bei denen ein ganz besonders herabgeminderter Druck nothwendig oder wünschenswerth war, nach der zweiten von uns (diese Monatshefte, Bd. XX, December) erdachten Modification.

Demgemäss finden sich neben der Angabe der Temperaturen, bei denen die Bestimmungen ausgeführt wurden (Bezeichnung des Heizdampfes), die »Constanten« entweder des ersten Apparates in Millimetern Quecksilber (Hg) oder die des zweiten in Millimetern Paraffinöl (Pf) verzeichnet und sind die von der angewandten Substanzmenge hervorgebrachten Druck erhöhungen bezüglich in »*mm* Hg« oder »*mm* Pf« angeführt.

Die Anfangsdrucke, unter denen die Bestimmungen begonnen wurden, in jedem Falle zu erwähnen, habe ich nicht für nöthig befunden. Sie bewegten sich bei den Bestimmungen im ersten Apparate (Hg-Manometer) zwischen 12 und 25 *mm*, bei den im besonders guten Vacuum ausgeführten (Paraffinöl-Differentialmanometer) zwischen 2 und 7 *mm* Quecksilberdruck.

Im Übrigen dürfte die folgende Zusammenstellung und auch die Abkürzungen (*C* = »Constante«; *m* = Molekelgewicht) leicht verständlich sein.

1. Acetaldol $C_4H_8O_2$, Siedepunkt 77° bei 16 *mm*, *m* = 88.

a) Frisch destillirt, sofort für den Versuch verwendet.

α) Heizdampf Benzol $t = 81^\circ$, $C = 830$ *mm* Pf.

1. $0\cdot0121$ g S: 105 *mm* Pf $m = 94$.

β) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81\cdot7$ *mm* Hg.

2. $0\cdot0245$ g S: 23 *mm* Hg $m = 88$.

b) Eine Viertelstunde nach der Vacuumdestillation:

Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 79\cdot5$ *mm* Hg.

3. $0\cdot0160$ g S: 10 \cdot 5 *mm* Hg $m = 119$.

c) Länger gestandenes, zähes Präparat.

α) Heizdampf Benzol $t = 81^\circ$, $C = 830$ *mm* Pf.

I. Nach 4 Minuten langem Erhitzen..

4. $0\cdot0172$ g S: 84 *mm* Pf $m = 172$.

II. Nach viertelstündigem Erhitzen.

5. $0\cdot0172\text{ g S: }160\text{ mm Pf}$ $m = 89$.

β) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81\cdot7\text{ mm Hg}$.

I. Nach 4 Minuten langem Erhitzen.

6. $0\cdot0233\text{ g S: }11\cdot5\text{ mm Hg}$ $m = 167$.

II. Nach 10 Minuten langem Erhitzen.

7. $0\cdot0233\text{ g S: }21\text{ mm Hg}$ $m = 90$.

γ) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}$.

8. $0\cdot0322\text{ g S: }32\text{ mm Hg}$ $m = 88$.

d) Auskristallisiertes, abgepresstes und gereinigtes Paraldol.

α) Heizdampf Benzol $t = 81^\circ$, $C = 830\text{ mm Pf}$.

9. $0\cdot0165\text{ g S: }76\text{ mm Pf}$ $m = 180$.

β) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81\cdot7\text{ mm Hg}$.

I. Nach kurzem Erhitzen.

10. $0\cdot0260\text{ g S: }12\text{ mm Hg}$ $m = 177$.

II. Nach 16 Minuten langem Erhitzen.

11. $0\cdot0260\text{ g S: }24\cdot5\text{ mm Hg}$ $m = 87$.

2. Aldol $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ aus Form- und Isobutyraldehyd von Wessely,¹ Siedepunkt 85° bei 15 mm , $m = 102$.

a) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 79\cdot5\text{ mm Hg}$.

α) Nach 5 Minuten langem Erhitzen.

12. $0\cdot0214\text{ g S: }83\text{ mm Hg}$ $m = 205$.

β) Nach 20 Minuten langem Erhitzen.

13. $0\cdot0214\text{ g S: }16\text{ mm Hg}$ $m = 104$.

b) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81\cdot7\text{ mm Hg}$.

14. $0\cdot0237\text{ g S: }12\text{ mm Hg}$ $m = 162$.

c) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}$.

15. $0\cdot0254\text{ g S: }20\cdot9\text{ mm Hg}$ $m = 106$.

¹ Die bezügliche Mittheilung erscheint demnächst in diesen Heften.

3. **Oxim** dieses **Aldoles**¹ $C_5H_{10}ONOH$, Siedepunkt 129° bei 18 mm , $m = 117$.

a) Heizedampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902\text{ mm Pf}$.

16. $0\cdot0092\text{ g S: }36\text{ mm Pf}$ $m = 232$.

b) Heizedampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 970\text{ mm Pf}$.

17. $0\cdot0336\text{ g S: }230\text{ mm Pf}$ $m = 143$.

18. $0\cdot0147\text{ g S: }98\text{ mm Pf}$ $m = 146$.

c) Heizedampf Anilin $t = 181^\circ$, $C = 1056\text{ mm Pf}$.

19. $0\cdot0405\text{ g S: }34\text{ mm Hg}$ $m = 116$.

4. **Aldol** $C_5H_{10}O_2$ aus **Acet-** und **Propionaldehyd** von **Schmalzhofer**,¹ Siedepunkt 92° bei 20 mm , $m = 102$.

a) Frisch im Vacuum destillirt und sofort verwendet (dünnflüssig).

α) Heizedampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875\text{ mm Pf}$.

20. $0\cdot0103\text{ g S: }88\text{ mm Pf}$ $m = 102$.

β) Heizedampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}$.

21. $0\cdot0312\text{ g S: }27\text{ mm Hg}$ $m = 102$.

b) Zähflüssig gewordenes Aldol.

α) Heizedampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875\text{ mm Pf}$.

22. $0\cdot0188\text{ g S: }80\text{ mm Pf}$ $m = 208$.

β) Heizedampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81\cdot7\text{ mm Hg}$.

I. Bei kurzem Erhitzen.

23. $0\cdot0320\text{ g S: }12\cdot7\text{ mm Hg}$ $m = 206\cdot5$.

II. Nach viertelstündiger Dauer.

24. $0\cdot0320\text{ g S: }25\text{ mm Hg}$ $m = 105$.

γ) Heizedampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}$.

25. $0\cdot0293\text{ g S: }25\text{ mm Hg}$ $m = 103$.

¹ Die bezügliche Mittheilung erscheint demnächst in diesen Heften.

5. Propionaldol $C_6H_{12}O_2$,¹ Siedepunkt 94° bei 16 mm,
 $m = 116$.

a) Frisch destillirt, dünnflüssig, beweglich.

α) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875$ mm Pf.

26. $0\cdot0105$ g S: 79 mm Pf $m = 116$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88$ mm Hg.

27. $0\cdot0291$ g S: 22 mm Hg $m = 116$.

b) Zähgewordenes Aldol.

α) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875$ mm Pf.

28. $0\cdot0212$ g S: 80 mm Pf $m = 232$.

β) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81\cdot7$ mm Hg.

I. Bei kurzem Erhitzen.

29. $0\cdot0296$ g S: $10\cdot3$ mm Hg $m = 235$.

II. Nach viertelstündiger Dauer des Erhitzens.

30. $0\cdot0296$ g S: 21 mm Hg $m = 115$.

γ) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88$ mm Hg.

31. $0\cdot0327$ g S: 25 mm Hg $m = 115$.

6. Aldol $C_6H_{12}O_2$ aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd,²
Siedepunkt 88° bei 16 mm, $m = 116$.

a) Frisch destillirtes Aldol, sofort zum Versuch verwandt.

α) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875$ mm Pf.

32. $0\cdot0147$ g S: 111 mm Pf $m = 115$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88$ mm Hg.

33. $0\cdot0352$ g S: 27 mm Hg $m = 115$.

b) Zähgewordenes Aldol nach längerem Stehen.

α) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875$ mm Pf.

34. $0\cdot0181$ g S: 72 mm Pf $m = 233$.

¹ Thalberg, Monatshefte für Chemie, Bd. XIX, S. 154; dargestellt von Herrn Demmer.

² Lilienfeld und Tauss, Monatshefte für Chemie, Bd. XIX, S. 77.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88$ mm Hg.

35. 0.0367 g S: 28 mm Hg $m = 115$.

7. Aldol $C_7H_{14}O_2$ aus Isobutyryl- und Propionaldehyd von M. Kohn,¹ Siedepunkt 98° bei 20 mm, $m = 130$.

a) Frisch destilliertes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7$ mm Hg.

36. 0.0251 g S: 15.6 mm Hg $m = 132$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88$ mm Hg.

37. 0.0366 g S: 25 mm Hg $m = 129$.

b) Durch längeres Stehen zähgewordenes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7$ mm Hg.

I. Bei kurzem Erhitzen.

38. 0.0380 g S: 12 mm Hg $m = 260$.

II. Nach 20 Minuten.

39. 0.0380 g S: 23 mm Hg $m = 132$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88$ mm Hg.

40. 0.0491 g S: 31.9 mm Hg $m = 134$.

8. Aldol $C_7H_{14}O_2$ aus Acetyl- und Isovaleraldehyd von Wogrinz,¹ Siedepunkt 100° bei 16 mm, $m = 130$.

a) Frisch destilliertes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7$ mm Hg.

41. 0.0193 g S: 13.6 mm Hg $m = 132$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88$ mm Hg.

42. 0.0337 g S: 23 mm Hg $m = 129$.

b) Zähgewordenes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7$ mm Hg.

I. Bei kurzem Erhitzen.

43. 0.0230 g S: 7.2 mm Hg $m = 262$.

¹ Die diesbezügliche Mittheilung erscheint demnächst in diesen Heften.

II. Nach viertelstündiger Dauer.

44. $0\cdot0340\text{ g S: }14\text{ mm Hg}$ $m = 134$.
 β) Heizedampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}$.
 45. $0\cdot0407\text{ g S: }27\cdot5\text{ mm Hg}$ $m = 131$.

9. Isobutyraldol $C_8H_{16}O_2$,¹ Siedepunkt 96° bei 16 mm , $m = 144$.

a) Frisch destillirtes, bewegliches Aldol.

α) Heizedampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902\text{ mm Pf}$.

46. $0\cdot0152\text{ g S: }95\text{ mm Pf}$ $m = 144$.
 β) Heizedampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}$.
 47. $0\cdot0360\text{ g S: }22\text{ mm Hg}$ $m = 144$.

b) Lange gestandenes, zähe gewordenes Aldol.

α) Heizedampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902\text{ mm Pf}$.

I. Bei kurzem Erhitzen.

48. $0\cdot0162\text{ g S: }50\text{ mm Pf}$ $m = 291$.
 II. Nach viertelstündiger Dauer.
 49. $0\cdot0162\text{ g S: }100\text{ mm Pf}$ $m = 145\cdot8$.
 β) Heizedampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}$.
 50. $0\cdot0479\text{ g S: }29\text{ mm Hg}$ $m = 145$.

Vom Isobutyraldol liegen bereits einige von Brauchbar ausgeführte Dampfdichtebestimmungen vor, die ich aus der Publication Brauchbar's des Interesses wegen und zur Stütze des im theoretischen Theile Gesagten übernehme.

c) Dampfdichtebestimmungen nach A. W. Hofmann.

α) Heizedampf Toluol $t = 110$.

51. Ausgeführt mit $0\cdot103\text{ g S}$ $m = 144\cdot6$.
 β) Heizedampf Xylol $t = 140^\circ$.
 52. Ausgeführt mit $0\cdot0885\text{ g S}$ $m = 138\cdot6$.

¹ Brauchbar, Monatshefte für Chemie, Bd. XVII, S. 630. Franke, ebenda, S. 674. Siehe auch Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, Bd. XIX, S. 354 ff.

d) Bestimmung nach dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren.

Heizdampf Naphthalin $t = 218^\circ$.

53. $0\cdot0855\text{ g S}$: 29 cm^3 Luft bei 753 mm b und 20° , $m = 72\cdot17$.

10. Aldol $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ aus Isobutyryl- und Valeraldehyd,¹ Siedepunkt 98° bei 5 mm , $m = 158$.

a) Frisch destillirtes Aldol.

a) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902\text{ mm Pf}$.

54. $0\cdot0132\text{ g S}$: 75 mm Pf $m = 158$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 48\text{ mm Hg}$.

55. $0\cdot0393\text{ g S}$: 22 mm Hg $m = 157$.

b) Länger gestandenes, zähes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902\text{ mm Pf}$.

I. Bei kurzer Dauer der Erhitzung.

56. $0\cdot0124\text{ g S}$: 35 mm Pf $m = 319$.

II. Nach viertelstündigem Erhitzen.

57. $0\cdot0124\text{ g S}$: 70 mm Pf $m = 159$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}$.

58. $0\cdot0413\text{ g S}$: 23 mm Hg $m = 158$.

11. Valeraldol $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$,² Siedepunkt 121° bei 20 mm , $m = 172$.

a) Sofort nach der Vacuumdestillation, leicht beweglich.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902\text{ mm Pf}$.

59. $0\cdot0086\text{ g S}$: 45 mm Pf $m = 172$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 968\text{ mm Pf}$.

60. $0\cdot0181\text{ g S}$: 173 mm Pf $m = 173$.

¹ Lilienfeld und Tauss, Monatshefte für Chemie, Bd. XIX, S. 71 f. Der nach der Angabe der Autoren dargestellte Körper liess sich, allerdings unter erheblichen Verlusten, im guten Vacuum destilliren.

² L. Kohn, Monatshefte für Chemie, Bd. XVIII, S. 189 ff.

b) Nach einwöchentlichem Stehen: das Aldol hatte sich etwas verdickt.

Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902 \text{ mm Pf.}$

61. $0.0108 \text{ g S: } 42 \text{ mm Pf} \quad m = 234.$

c) Nach circa zweiwöchentlichem Stehen; noch etwas mehr verdicktes Aldol.

Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$ $C = 902 \text{ mm Pf.}$

62. $0.0146 \text{ g S: } 44 \text{ mm Pf} \quad m = 298.$

d) Etwa ein Monat nach der Destillation; völlig zäh gewordenes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902 \text{ mm Pf.}$

63. $0.0175 \text{ g S: } 46 \text{ mm Pf} \quad m = 343.$

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88 \text{ mm Hg.}$

64. $0.0354 \text{ g S: } 18 \text{ mm Hg} \quad m = 173.$

12. Aldol aus Glyoxal und Isobutyraldehyd von Hornbostel-Siebner,¹ $m = 202.$

a) Flüssiges, bewegliches Aldol vom Siedepunkt 110° bei 20 mm.

Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 968 \text{ mm Pf.}$

65. $0.0283 \text{ g S: } 137 \text{ mm Pf} \quad m = 202.$

b) Festes Aldol vom Siedepunkt 140° bei 15 mm.

Heizdampf Anilin $t = 181^\circ$, $C = 97.33 \text{ Hg.}$

α) Bei kurzer Dauer des Erhitzens.

66. $0.0427 \text{ g S: } 10.2 \text{ mm Hg} \quad m = 407.$

β) Nach circa 15 Minuten langem Erhitzen.

67. $0.0427 \text{ g S: } 21 \text{ mm Hg} \quad m = 198.$

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. XX, Decemberheft.